



19 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

12 **Offenlegungsschrift**
10 **DE 40 09 617 A 1**

51 Int. Cl.⁵:
A61 K 7/06
C 11 D 3/386
C 11 D 3/37
// (C11D 1/62,3:386,
3:37)

21 Aktenzeichen: P 40 09 617.3
22 Anmeldetag: 26. 3. 90
43 Offenlegungstag: 2. 10. 91

06

DE 4009617 A1

71 Anmelder:
Henkel KGaA, 4000 Düsseldorf, DE

72 Erfinder:
Seidel, Kurt, 4000 Düsseldorf, DE; Hollenberg,
Detlef, Dr., 4006 Erkrath, DE; Höffkes, Horst, Dr.;
Scheer, Clemens Kurt, 4000 Düsseldorf, DE; Fischer,
Detlef, 4045 Niederkrüchten, DE

54 **Haarregenerierende Zubereitungen**

57 Haarbehandlungsmittel in Form wässriger, wässrig-alkoholischer oder emulsionsförmiger Zubereitungen mit einem Gehalt an kationischen oberflächenaktiven Verbindungen enthalten eine Kombination aus Polyvinylpyrrolidon und einem wasserlöslichen Oligo- oder Polypeptid als Wirkstoffe zur Erhöhung der Elastizität und Festigkeit des Haars und zur Verringerung der Schädigung durch Haarspliß. Bevorzugt sind Haarbehandlungsmittel in Form einer wässrigen Dispersion mit einem Gehalt von 1-5 Gew.-% eines Fettstoffs, 0,1-5 Gew.-% einer oberflächenaktiven quartären Ammonium-, Pyridinium- oder Imidazoliumverbindung, 0,1-4 Gew.-% Polyvinylpyrrolidon und 0,1-5 Gew.-% eines Proteinhydrolysats.

DE 4009617 A1

Beschreibung

Die Erfindung betrifft Zubereitungen zur Haarbehandlung, die eine Wirkstoffkombination zur Pflege und Gesundheit strapazierter Haare, insbesondere zur Regenerierung von geschädigten Haaren enthält.

5 Durch häufige oder unsachgemäße chemische und mechanische Behandlung des Kopfhaares kann dessen Festigkeit und Elastizität verringert und die Struktur in der Weise geschädigt werden, daß der Haarschaft porös wird und das Haar von der Haarspitze her sich aufspaltet. Man spricht im letzteren Fall auch von Haarspliß. Solche Schäden können z. B. auftreten, wenn die Haarstruktur durch zu häufige oder zu intensive oxidative Färbe- oder Bleichmittelanwendung und/oder reduktive Dauerwellbehandlungen und/oder durch häufiges Bürsten, 10 Toupieren oder Kämmen gegen hohe Kämmwiderstände, wie sie z. B. durch statische Aufladung oder klebrige Haarspray-Rückstände verursacht sein können, geschwächt wird.

Es hat nicht an Versuchen gefehlt, solchermaßen geschädigtes Haar mit Hilfe geeigneter Behandlungsmittel zu regenerieren, das heißt, den weiteren Fortschritt des Haarsplisses aufzuhalten und die Festigkeit und Dehnbarkeit des Haares wieder zu erhöhen.

15 Bekannte Zubereitungen zur Verbesserung der Haarstruktur enthalten z. B. Panthenol oder -reduzierend wirkende Zucker (vergl. DE-OS-28 24 025) oder eine Kombination dieser Stoffe sowie gegebenenfalls auch einen Zusatz von Polyvinylpyrrolidon (vergleiche DE 37 11 841-A1).

Es wurde nun gefunden, daß sich die Festigkeit von strukturgeschädigtem Haar noch weiter erhöhen läßt, wenn man es mit einer Zubereitung behandelt, die neben antistatischen, kationischen oberflächenaktiven Verbindungen Polyvinylpyrrolidon und ein wasserlösliches Oligo- oder Polypeptid enthält.

20 Gegenstand der Erfindung ist demnach ein Haarbehandlungsmittel in Form einer wäßrigen, wäßrig-alkoholischen oder emulsionsförmigen Zubereitung zur Pflege strapazierter Haare mit einem Gehalt an kationischen, oberflächenaktiven Verbindungen, die eine Kombination von

25 0,1 - 4,0 Gew.-% Polyvinylpyrrolidon und
0,1 - 5,0 Gew.-% eines wasserlöslichen Oligo- oder Polypeptids
enthalten.

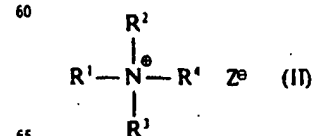
Polyvinylpyrrolidon (PVP) ist als filmbildender Bestandteil von Haarpflegemitteln seit langem bekannt. Die handelsüblichen Produkte können ein mittleres Molekulargewicht im Bereich von ca. 10 000 bis 360 000 Dalton (K-Wert 15 bis 100) aufweisen, sind gut wasserlöslich und innerhalb des genannten Bereiches für das mittlere 30 Molekulargewicht zur Ausführung der Erfindung geeignet. Bevorzugt eignen sich Polyvinylpyrrolidone mit einem Molekulargewicht von 10 000 - 70 000 Dalton. Solche Produkte sind unter der Handelsbezeichnung Kollidon® oder Luviskol® erhältlich.

Als wasserlösliche Oligo- oder Polypeptide eignen sich alle in Wasser zu mindestens 0,5 Gew.-% löslichen Eiweißstoffe und deren Abbauprodukte. Unter Abbauprodukten werden dabei z. B. Hydrolysate verstanden, 35 soweit diese nicht voll in die Aminosäurebestandteile zerlegt sind. Aminosäuren, die bei einem teilweise abgebauten Protein im Hydrolysat als Nebenbestandteil vorliegen, sind jedoch nicht von Nachteil. In Wasser unlösliche Proteine müssen zumindest so weit durch Hydrolyse abgebaut sein, daß nach Zusatz in den erfindungsgemäßen Haarbehandlungsmitteln wenigstens 0,1 Gew.-% eines gelösten Oligo- oder Polypeptids enthalten ist.

40 Als Proteinrohstoffe zur Herstellung geeigneter Hydrolysate eignen sich pflanzliche und tierische Proteine, z. B. Sojaprotein, Weizenkleber-Protein, Mandelprotein, Casein, Albumine, Kollagen, Fibroine, Sericin, Keratine und Elastine. Bevorzugt geeignete Oligound Polypeptide sind Hydrolysate des Elastins. Die Hydrolyse wasserunlöslicher Proteine kann nach literaturbekannten Verfahren durch Erwärmen der Proteine in Wasser in Gegenwart von Säuren, Basen oder proteinspaltenden Enzymen (Proteasen) durchgeführt werden. Bevorzugt eignen sich Proteinhydrolysate mit einem mittleren Molekulargewicht von 400 - 20 000 Dalton, insbesondere von 800 - 6000 Dalton. Solche Hydrolysate auf Basis von unterschiedlichen Proteinrohstoffen werden im Handel angeboten.

Besonders gut geeignet sind Hydrolysate des Elastins. Verfahren zur Herstellung wasserlöslicher Elastine wurden von D.A. Hall und J.W. Czerkawski in The Biochemical Journal (1961), 80, 121 - 128 angegeben. Elastin-Hydrolysate sind auch im Handel erhältlich, z. B. Nutrilan Elastin E 20.

55 Als kationische oberflächenaktive Verbindungen mit einer antistatischen Wirkung auf das damit behandelte Haar werden bevorzugt wasserlösliche quartäre Ammonium-, Pyridinium- oder Imidazoliumverbindungen in einer Menge von 0,1 - 5 Gew.-% eingesetzt. Solche Verbindungen besitzen neben einer wasserlöslich machenden quartären Ammonium-, Pyridinium- oder Imidazoliumgruppe eine lipophile, lineare Alkyl- oder 2-Hydroxyalkylgruppe mit 8 bis 22 C-Atomen. Beispiele für solche Verbindungen sind z. B. Cetylpyridiniumchlorid, 2-Alkyl-(C₁₅)-1-(2'-hydroxyethyl)-1-methyl-imidazolium-methosulfat, oder 2-Undecyl-1-(2-hydroxyethyl)-1-methylimidazoliumchlorid. Unter den zahlreichen quartären Ammoniumverbindungen kommt den Verbindungen der Formel II



in der R¹ eine Alkyl- oder 2-Hydroxyalkylgruppe mit 8 bis 22 C-Atomen, eine Gruppe R⁵CONH(CH₂)_x, worin R⁵ eine Alkylgruppe mit 7 bis 21 C-Atomen und x eine Zahl von 2 bis 4 ist, R² und R³ eine Alkylgruppe mit 1 bis 4

C-Atomen oder eine Gruppe der Formel $(C_pH_{2p}O)_y-H$ ist, worin p eine Zahl von 2 bis 4 und y eine Zahl von 1 bis 10 ist, und R⁴ eine Benzylgruppe ist oder eine der für R² und R³ angegebenen Bedeutung hat und Z- ein Chlorid-, Bromid-, Hydrogensulfat, Hydrogenphosphat, Methoxysulfat oder Ethoxysulfat-Anion ist, eine besondere Bedeutung zu.

Besonders geeignete quartäre Ammoniumverbindungen dieser Art sind z. B. Cetyl-trimethyl-ammoniumchlorid, 2-Hydroxycetyl-2-hydroxyethyl-dimethyl-ammoniumchlorid, Lauryltrimethylammoniumchlorid oder Behenyl-trimethyl-ammoniumchlorid.

Die erfindungsgemäßen Haarbehandlungsmittel können in Form von wäßrigen, wäßrig-alkoholischen oder emulsionsförmigen Zubereitungen vorliegen. Sie werden bevorzugt als Spüllotionen oder Haarnachspülmittel nach dem Waschen, insbesondere aber nach dem Färben oder nach der Dauerwellbehandlung angewandt und nach einer kurzen Einwirkungszeit wieder vom Haar abgespült. Sie können aber auch in Form von Haarwässern, Haarfestigern oder Haarsprays angewendet werden. Bevorzugt weisen die erfindungsgemäßen Haarbehandlungsmittel die Form einer wäßrigen Dispersion auf, die nach dem Färben oder nach der Dauerwellbehandlung zur Anwendung gebracht und nach einer kurzen Einwirkungszeit ausgespült wird. Diese Dispersion ist gekennzeichnet durch einen Gehalt von

1–20 Gew.-% eines Fettstoffes aus der Gruppe der Paraffine der Fettalkohole mit 14–22 C-Atomen, der Fettsäuren mit 14–22 C-Atomen, der Fettsäure-Fettalkohol-Ester aus Fettsäuren und Fettalkoholen mit 12–22 C-Atomen, der Dialkylether mit 16–44 C-Atomen, der Fettsäureester des Ethylenglycols, Propylenglycols oder Glycerins von Fettsäuren mit 12–22 C-Atomen,

0,1–5 Gew.-% einer wasserlöslichen, oberflächenaktiven quartären Ammonium-, Pyridinium- oder Imidazoliumverbindung,

0,1–4 Gew.-% Polyvinylpyrrolidon und

0,1–5 Gew.-% eines wasserlöslichen Oligo- oder Polypeptids in Form eines Protein-Hydrolysats.

Die genannten Fettstoffe weisen bevorzugt einen Schmelzpunkt im Bereich von 30–100°C auf. Die Fettalkohole, Fettsäuren, Fettsäure- und Fettalkoholester und Dialkylether sind bevorzugt lineare und gesättigte Verbindungen.

Die Dispergierung der Fettstoff-Komponente gelingt in den meisten Fällen mit Hilfe der wasserlöslichen, oberflächenaktiven quartären Ammoniumverbindung, insbesondere mit solchen der Formel (I). Ein geeignetes Verfahren zur Dispergierung von linearen Fettalkoholen ist z. B. aus DE-OS 37 08 425 bekannt. Wenn einzelne Fettstoffe sich nicht hinreichend mit den oberflächenaktiven quartären Ammoniumverbindungen dispergieren lassen, so können zusätzlich auch nichtionische oberflächenaktive Ethylenoxidanlagerungsprodukte als Dispergierhilfsmittel eingesetzt werden. Besonders gut geeignete Ethylenoxidaddukte für diesen Zweck sind die Anlagerungsprodukte von 10–60 Mol Ethylenoxid an Fettalkohole mit 12–22 C-Atomen, an Fettsäuren mit 12–22 C-Atomen, an Fettsäuremonoglyceride, Fettsäure-Sorbitanmonoester oder an Fettsäurepropylenglykolmonoester von Fettsäuren mit 12–22 C-Atomen, an Ricinusöl oder hydriertes Ricinusöl, an Alkyl-mono- oder oligoglucoside mit 12–22 C-Atomen in der Alkylgruppe oder an ein Alkylphenol mit 8–15 C-Atomen in der Alkylgruppe sowie Mischungen dieser Produkte.

Weitere Tenside, die in den erfindungsgemäßen Zusammensetzungen zusätzlich enthalten sein können, sind die ampholytischen und zwitterionischen Tenside. Unter ampholytischen Tensiden werden solche oberflächenaktiven Verbindungen verstanden, die außer einer C₈–C₁₈-Alkylgruppe eine freie Aminogruppe und eine -COOH- oder -SO₃H-Gruppe im Molekül tragen und zur Ausbildung innerer Salze befähigt sind. Zwitterionische Tenside tragen außer der C₈–C₁₈-Alkylgruppe in ihrem Molekül eine quartäre Ammoniumgruppe und eine -COO⁽⁻⁾- oder -SO₃⁽⁻⁾-Gruppe. Beispiele für ampholytische Tenside sind z. B. die 2-Alkyl-(C₈–C₁₈)-amino-propionsäure oder Alkyl(C₈–C₁₈)-aminoessigsäure. Beispiele für zwitterionische Tenside sind N-Alkyl-(C₈–C₁₈)-dimethyl-ammonio-glycinat, N-Acyl-(C₈–C₁₈)-aminopropyl-dimethyl-ammonio-glycinat, 2-Alkyl-(C₈–C₁₈)-3-carboxymethyl-3-hydroxyethyl-imidazol.

Die erfindungsgemäßen Haarbehandlungsmittel können auch noch weitere Komponenten enthalten, die für die jeweilige Anwendungsform üblich sind, z. B.

- Fettsäure(C₁₂–C₁₈)alkanolamide, Alkylglykoside oder Anlagerungsprodukte von 1–5 Mol Ethylenoxid an Fettalkohole mit 12–18 C-Atomen, als Verdickungsmittel und Schaumverstärker,
- Salze, z. B. NaCl, Na₂SO₄, MgCl₂, MgSO₄ zur Viskositätseinstellung und zur Verbesserung der Strukturant-Eigenschaften,
- Wasserlösliche Polymere mit kationischen Gruppen, z. B. Celluloseether mit quartären Ammoniumgruppen als avivierende Komponente,
- Wasserlösliche anionische Polymere, z. B. wasserlösliche Polymere mit Carboxylat-Gruppen zur Verbesserung der haarfestigen Eigenschaften,
- Kosmetische Ölkomponenten, Silikonöle (Polydimethylsiloxane),
- Niedere Alkohole und Glycole wie Ethanol, Isopropanol, Propylenglycol als Lösungsvermittler,
- Sebostatische und Antischuppen-Wirkstoffe,
- Farbstoffe,
- Duftstoffe,
- Konservierungsstoffe.

Die erfindungsgemäßen Haarbehandlungsmittel erhöhen die Dehnbarkeit und Reißfestigkeit von geschädigtem Haar und verringern das Ausmaß der Schädigung durch Haarspliß.

Die folgenden Beispiele sollen den Gegenstand der Erfindung näher erläutern ohne ihn hierauf zu beschränken.

DE 40 09 617 A1

Beispiele

1. Prüfung der haarfestigenden Eigenschaften

1.1 Vorbehandlung der Haare

Die Prüfsträhnen bestanden aus 12 cm langen Haarsträhnen (Typ 6634, Firma Alcinko). Diese wurden bei 25°C wie folgt behandelt:

- A – Ultrablondierungsbehandlung: 30 Minuten Einwirkung einer wäßrigen Lösung von 6 Gew.-% Wasserstoffsuperoxid und 15 Gew.-% Ammoniumperoxidsulfat.
- B – Pflegebehandlung: 20 Minuten Einwirkung einer Prüflösung (gemäß Tabelle 1) und 1 Minute Spülen mit Wasser.
- C – Kaltwellbehandlung: 30 Minuten Einwirkung einer wäßrigen Lösung von 7 Gew.-% Ammoniumthioglycolat.
- D – Kaltwellfixierung: 10 Minuten Einwirkung einer Lösung von 2 Gew.-% Wasserstoffperoxid.
- E – Pflegebehandlung: wie B
- F – Ultrablondierung: wie A
- G – Pflegebehandlung: wie B
- H – Kaltwellbehandlung: wie C
- I – Kaltwellfixierung: wie D
- J – Pflegebehandlung: wie B
- K – Vorquellung: 16 Stunden Einwirkung einer Lösung von 0,1 Gew.-% Nonylphenolpolyglycolether (9 EO) in Wasser
- L – 1 Minute Spülen in Wasser, 5 Minuten Trocknung im Umlufttrockenschrank bei 40°C.

1.2 Prüfung der Zug-Dehnungs-Eigenschaften:

In einem Zug-Dehnungs-Prüfgerät mit automatischem Schreiber für Zugkraft und Dehnung (Zug-Dehnungskurve) wurden einzelne Haare aus der Versuchssträhne unter den folgenden Versuchsbedingungen vermessen:

- 2000 mN-Kraftmaßdose
- 30 mm/min Traversen-Geschwindigkeit
- 20 mm Einspannlänge.

Folgende Punkte der Zug-Dehnungskurve wurden in der Tabelle I angegeben:

- 1. Dehnung %: die prozentuale Zunahme der Einspannlänge bei Dehnung bis zum Faserbruch.
- 2. 15%-Dehnungswert (mN): die Zugkraft, die zur Dehnung um 15% der Einspannlänge erforderlich ist.
- 3. Reißkraft (mN): die Kraft, die zur Dehnung bis zum Faserbruch erforderlich ist.

Man erkennt, daß die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen die Festigkeit des Haars merklich erhöhen.

2. Prüfung der Haarspliß-Reduktion

2.1 Vorbehandlung der Haare

Eine Strähne von 12 cm langen Haaren wurde durch mechanische Behandlung (maschinelles Kämmen) gesplit. Aus dieser Strähne wurden je 20 gesplite Haare ausgewählt.

2.2 Prüfung der Splißrate

Die gespliten Haare wurden 20 Minuten bei 25°C mit der Prüflösung (1–5, Tabelle II) behandelt, 30 Sekunden mit warmem Wasser (35°C) gespült, 5 Minuten bei 40°C im Umlufttrockenschrank getrocknet und 16 Stunden bei 95% relativer Luftfeuchtigkeit und 25°C konditioniert. Diese Behandlung wurde jeweils dreimal wiederholt. Nach jeder Behandlung wurde die Splißrate durch Auszählen unter der Lupe bestimmt. In Tabelle II sind die Spliraten nach der 1., 2. und 3. Behandlung angegeben. Man erkennt, daß mit Elastinhydrolysat besonders gute Repair-Effekte erzielt werden.

Tabelle I

	VI	V2	I	
Paraffinöl(perliquidum)	—	3,96	3,96	5
Cetyl-Stearylalkohol	—	4,8	4,8	
Glycerin-monostearat-/palmitat	—	0,54	0,54	
Fettalkohol (C ₁₂₋₁₈)-Ethoxylat (10 EO)	—	0,48	0,48	
Distearyl-dimethyl-ammonium-chlorid	—	0,2	0,2	10
Cetyltrimethylammoniumchlorid (25%ig in H ₂ O)	—	3,0	3,0	
Glucose-Monohydrat	—	1,0	1,0	
Methyl-hydroxypropylcellulose (3%ig in H ₂ O)	—	20	20	
Polyvinylpyrrolidon (K-Wert = 30 ± 3)	—	—	0,2	
PHB-Methylester	—	0,2	0,2	15
Elastinhydrolysat (20%ig in H ₂ O)	—	—	10	
Wasser	100	ad	ad	
		100	100	
Dehnung (%)	63,1	64,8	65,7	20
15% Dehnung (mN)	418	401	677	
Reißkraft (mN)	197	184	349	

Tabelle II

	V3	V4	2	3	4	
Paraffinöl(perliquidum)	3,96	3,96	3,96	3,96	3,96	30
Cetyl-Stearylalkohol	4,8	4,8	4,8	4,8	4,8	
Glycerin-monostearat-/palmitat	0,54	0,54	0,54	0,54	0,54	
Fettalkohol (C ₁₂₋₁₈)-Ethoxylat (10 EO)	0,48	0,48	0,48	0,48	0,48	
Distearyl-dimethylammoniumchlorid	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	
Cetyltrimethylammoniumchlorid (25%ig in H ₂ O)	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0	35
Glucose-Monohydrat	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	
Methyl-hydroxypropylcellulose (3%ig in H ₂ O)	20	20	20	20	20	
Polyvinylpyrrolidon (K-Wert = 30 ± 3)	2,0	—	2,0	2,0	2,0	
PHB-Methylester	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	
PHB-Propylester	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	40
Phenoxyethanol	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	
Duftstoff	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	
Keratinhydrolysat (20% in H ₂ O)	—	—	10	—	—	
Collagenhydrolysat (35,5% in H ₂ O)	—	—	—	5,63	—	
Elastinhydrolysat (20%ig in H ₂ O)	—	10	—	—	10	45
Wasser, ad	100	100	100	100	100	
Splißrate nach 1 x Behandlung in %	40	40	30	25	20	
Splißrate nach 2 x Behandlung in %	40	40	25	25	15	
Splißrate nach 3 x Behandlung in %	35	35	20	20	10	50

Patentansprüche

- Haarbehandlungsmittel in Form wäßriger, wäßrig-alkoholischer oder emulsionsförmiger Zubereitungen zur Pflege strapazierter Haare mit einem Gehalt an kationischen oberflächenaktiven Verbindungen, dadurch gekennzeichnet, daß sie eine Kombination aus 0,1 – 4,0 Gew.-% Polyvinylpyrrolidon und 0,1 – 5,0 Gew.-% eines wasserlöslichen Oligo- oder Polypeptids enthalten. 55
- Haarbehandlungsmittel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als kationische, oberflächenaktive Verbindungen wasserlösliche quartäre Ammonium-, Pyridinium- oder Imidazoliumverbindungen in einer Menge von 0,1 – 5 Gew.-% enthalten sind. 60
- Haarbehandlungsmittel nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß sie in Form einer wäßrigen Dispersion mit einem Gehalt von 1 – 20 Gew.-% eines Fettstoffes aus der Gruppe der Paraffine, der Fettalkohole mit 14 – 22 C-Atomen, der Fettsäuren mit 14 – 22 C-Atomen, der Fettsäure-Fettalkohol-Ester aus Fettsäuren und Fettalkoholen mit 12 – 22 C-Atomen, der Dialkylether mit 16 – 44 C-Atomen, der Fettsäureester des Ethylenglycols, Propylenglycols oder Glycerins von Fettsäuren mit 12 – 22 C-Atomen, 0,1 – 5 Gew.-% einer wasserlöslichen, oberflächenaktiven quartären Ammonium-, Pyridinium- oder Imidazoliumverbindung. 65

DE 40 09 617 A1

0,1 – 4 Gew.-% Polyvinylpyrrolidon,

0,1 – 5 Gew.-% eines wasserlöslichen Oligo- oder Polypeptids in Form eines Protein-Hydrolysats enthalten.

4. Haarbehandlungsmittel nach Anspruch 1–3, dadurch gekennzeichnet, daß als wasserlösliches Oligo- oder Polypeptid ein Hydrolysat des Elastins enthalten ist.

5

10

15

20

25

30

35

40

50

55

60

65